

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/013185 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
2/22, 10/00

C08F 2/24,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007683

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Juli 2003 (16.07.2003)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHOWDHRY,  
Mubarik, Mahmood [GB/FR]; 2 Place des Bateliers,  
F-67000 Strasbourg (FR). SCHMID, Markus [DE/DE];  
Traminerweg 2, 67146 Deidesheim (DE). PREISHU-  
BER-PFLÜGL, Peter [AT/DE]; Otto-Dill-Str. 39, 67061  
Ludwigshafen (DE). SAVA, Xavier [FR/DE]; N3, 3, 68161  
Mannheim (DE). WEIß, Horst [DE/DE]; Woogstr. 30,  
67141 Neuhofen (DE). MECKING, Stefan [DE/DE]; Auf

(25) Einreichungssprache: Deutsch

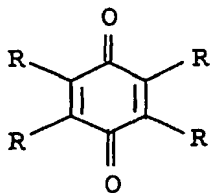
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 34 005.6 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE

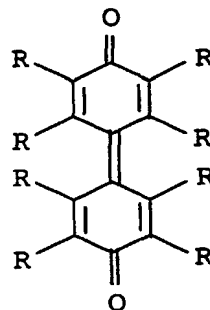
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE EMULSION POLYMERIZATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EMULSIONSPOLYMERISATION VON OLEFINEN



Ia



Ib

(57) Abstract: A method for the emulsion polymerization of one or more olefins by reacting a ligand of general formulae Ia and Ib or a mixture of at least two ligands Ia or Ib, wherein R respectively represents one or several of the following radicals; hydrogen, halogen, nitrile, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxy groups, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-aralkyl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl groups, and wherein identical or different compounds of general formulae Ia and Ib can, optionally, be concatenated by one or several bridges,

with a phosphine compound PR<sub>3</sub>' and a metal compound of general formula M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> or M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>z</sub>, wherein the variables are defined as follows: M is a transition metal of groups 7 - 10 in the periodic system of the elements; L<sup>1</sup> represents phosphanes (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> or amines (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> with identical or different radicals R<sup>5</sup>, ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, alcohols (R<sup>5</sup>)OH, pyridine, pyridine derivatives of formula C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylnitriles, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-arylnitriles or ethylenically unsaturated double bond systems, wherein x is a whole number ranging from 0 - 3, L<sup>2</sup> represents halogenide ions R<sup>6</sup><sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wherein x is a whole number ranging from 0 3 and R<sup>6</sup> represents C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylane ions, allylne ions, benzylane ions or arylane ions, wherein L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> can be concatenated with each other by one or several covalent bonds, z is a number ranging from 0 4. The invention also relates to the immediate use of the reaction product in the polymerization or copolymerization of olefins in water or in a solvent mixture containing at least 50 vol. % water in the presence of an emulsifier and, optionally, in the presence of an activator.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung eines Liganden der allgemeinen Formeln Ia und Ib oder eines Gemisches von mindestens zwei der Liganden Ia oder Ib, siehe Papierexemplar, wobei R jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste bedeuten; Wasserstoff Halogen Nitril C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, und wobei gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib gegebenenfalls auch durch eine oder mehrere Brücken verknüpft sein können, mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>' und mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>z</sub>, wobei die Variablen wie folgt definiert sind: M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente; L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>5</sup>, Ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>5</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, L<sup>2</sup> Halogenidionen R<sup>6</sup><sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 und R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup>

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



der Bleiche 6, 79110 Freiburg (DE). BAUERS, Florian, M. [DE/DE]; Habsburgerstr. 96, 79104 Freiburg (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können, z eine Zahl von 0 bis 4, und sofortigem Einsatz des Umsetzungsproduktes zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält in Anwesenheit eines Emulgators und optional in Gegenwart eines Aktivators.

## Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Olefinen

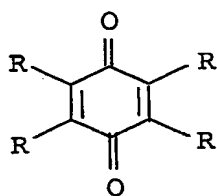
## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung eines Liganden der allgemeinen Formeln Ia oder Ib oder eines Gemisches von mindestens zwei der Liganden Ia oder Ib

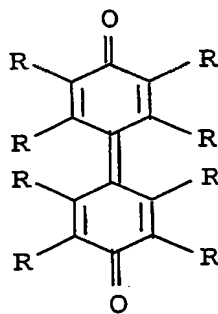
10

15



20

Ia



Ib

wobei R jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste bedeuten:

25

Wasserstoff  
Halogen  
Nitril

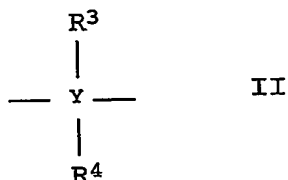
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie
- 35 Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten,

- Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und zusätzlich auch einen gesättigten oder
- 40 ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie Aminogruppen mit
- 45 Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

## 2

und wobei gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib gegebenenfalls auch durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylierte Azobrücken oder Brücken der allgemeinen Formel II

5



10

mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

15 verbrückt sein können,

mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>', wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet

20

oder mit einer Diphosphinverbindung R<sub>2</sub>'P-G-PR<sub>2</sub>', wobei R' die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen PR<sub>3</sub>' und G für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen steht,

25

sowie mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>z</sub>,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

30

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

35

L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>5</sup>, Ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>5</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

40

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können,

45

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen,

## 3

L<sup>2</sup> Halogenidionen R<sup>6</sup><sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 und R<sup>6</sup>C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

z eine Zahl von 0 bis 4,

und sofortigem Einsatz des Umsetzungsproduktes zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, in Anwesenheit eines Emulgators und optional in Gegenwart eines Aktivators.

15 Auf eine Isolierung und Reinigung des in situ gebildeten Komplexes wird verzichtet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersionen von Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen und Ethylencopolymerisaten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

Wässrige Dispersionen von Polymeren werden in zahlreichen sehr unterschiedlichen Anwendungen kommerziell verwertet. Zu nennen sind beispielsweise Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte, beispielsweise als Bindemittel für Präparate. Eine Zusammenfassung findet sich in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999.

Bisher war es schwierig, wässrige Dispersionen von Polyolefinen herzustellen. Es wäre aber wünschenswert, derartige wässrige Dispersionen von Polyolefinen bereitstellen zu können, weil die Monomere wie Ethylen oder Propylen unter wirtschaftlichen Aspekten sehr vorteilhaft sind.

45 Die gängigen Verfahren zur Herstellung derartiger wässriger Dispersionen aus den entsprechenden Olefinen bedienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation oder aber der

Herstellung von Sekundärdispersionen. Diese Verfahren sind mit Nachteilen behaftet. Die radikalischen Polymerisationsverfahren erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in technischem Maßstab auf Ethylen und Ethylencopolymerisate beschränkt, und die erforderlichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung und Wartung. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst Ethylen in einem beliebigen Verfahren zu polymerisieren und anschließend eine Sekundärdispersion herzustellen, wie in US-A 5,574,091 beschrieben. Diese Methode ist ein Mehrstufenverfahren und somit sehr aufwendig.

Es ist deshalb wünschenswert, 1-Olefine wie Ethylen oder Propylen unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation zu polymerisieren und die geforderte Dispersion in einem Schritt aus dem entsprechenden Monomer herzustellen. Außerdem haben Emulsionspolymerisationsverfahren ganz allgemein den Vorteil, dass sie Polymere mit hohen Molmassen liefern, wobei die Wärmeabfuhr verfahrensbedingt gut im Griff ist. Schließlich sind Reaktionen in wässrigen Systemen ganz allgemein deshalb interessant, weil Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

Bisher vorgestellte Verfahren für die Emulsionspolymerisation von 1-Olefinen wie Ethylen oder Propylen sind noch zu verbessern. Das Problem liegt im Allgemeinen im für die Polymerisation dieser Monomeren erforderlichen Katalysator.

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie  $TiCl_4$  (Ziegler-Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine polymerisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143 beschrieben wird. Jedoch sind sowohl  $TiCl_4$  als auch Metallocene feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig zur Herstellung von Polyolefinen in der Emulsionspolymerisation. Auch die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlossen werden muss.

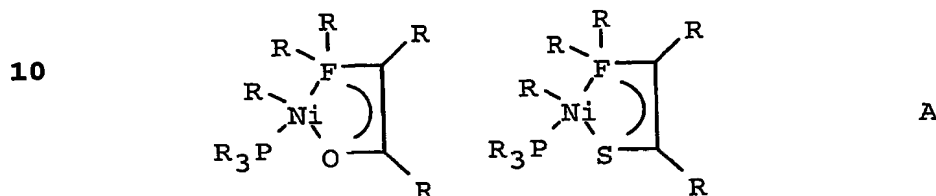
Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang et al. in J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6999 über eine Rhodium-katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu gering.

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen erscheint wesentlich vielversprechender, wie sie in den US-Schriften US-A 3,635,937 und US-A 3,686,159 beschrieben wird. Über die

## 5

polymeranalytischen Daten wird nichts berichtet. Auch ist die berichtete Aktivität für technische Anwendungen immer noch zu gering.

5 In EP-A 0 046 331 und EP-A 0 046 328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet



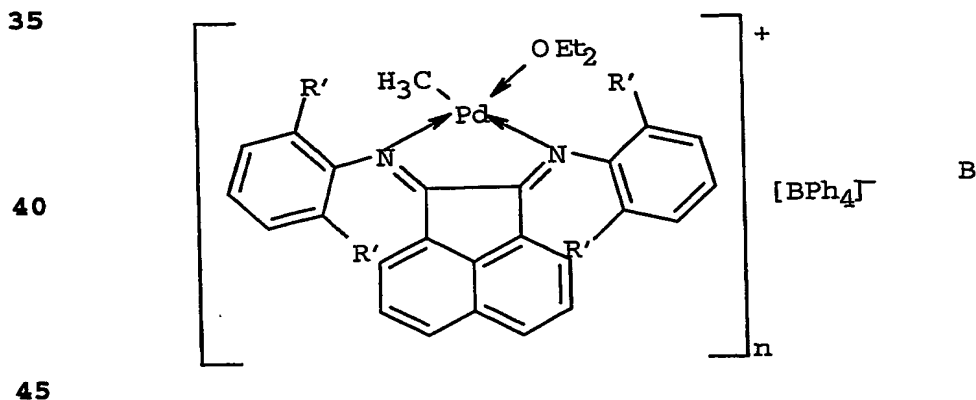
15

wobei unter R gleiche oder verschiedene organische Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten  
 20 Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind.

In US-A 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13-18) und in US-A 4,716,205  
 25 (Spalte 6, Zeile 59-64) wird gezeigt, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähligen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe tragen.

Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahl-  
 30 reiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbindungen der Formel B,



Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> , Ph = Phenyl

## 6

in denen R' beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von 40°C nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Katalysator deaktiviert wird (S. 25, Zeile 5 ff). Höhere Reaktionstemperaturen sind aber im Allgemeinen wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

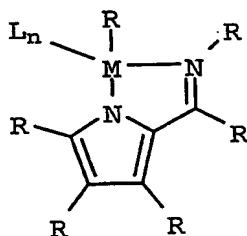
10

Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymerisate gebildet werden (L.K. Johnson J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414), die bisher technisch weniger von Bedeutung sind, und mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet werden muss. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl von 1,0-Fehlinsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe Polymerisate erzeugt, die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

20

Weiterhin ist bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C

25

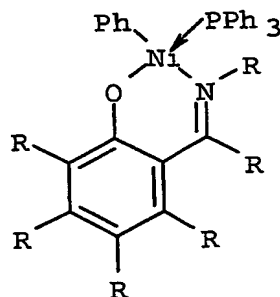


C

30 (WO 98/42665) mit M = Ni oder Pd und n Neutralliganden L in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (S. 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeile 30-31). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

40

45



D

Ph = Phenyl

Darüber hinaus wird offenbart, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D



mit gleichen oder verschiedenen Resten R in der Lage sind, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (WO 98/42664, insbesondere Seite 17, Zeile 14 ff). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeile 33-35). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Herstellung von wässrigen Dispersionen mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren wird auch in den EP-A 1110977 und WO 01/44325 beschrieben.

Weiterhin werden in den beiden Offenlegungsschriften DE-A 2923206 und DE-A 3345785 jeweils Verfahren zur Herstellung von Polyethylen beschrieben, wobei sogenannte in situ-Katalysatoren bestehend aus einer Nickelverbindung und einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung sowie einen tert. Phosphin eingesetzt werden. Aus beiden Schriften ist aber nicht bekannt, dass damit auch wässrige Dispersionen hergestellt werden können, welche Polyethylen enthalten.

Aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung von Polyolefinen ist die Suche nach verbesserten Verfahren zur Polymerisation auch weiterhin von großer Bedeutung.

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren bereitzustellen, welches

- Olefine in Anwesenheit von großen Mengen Wasser zu Polyolefinen polymerisiert,
- dabei möglichst wenig verzweigte Werkstoffe mit hohen Molekulargewichten liefert, und
- erlaubt, diese Reaktion unter technisch vernünftigen Bedingungen durchzuführen.

Weiterhin bestand die Aufgabe, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren

- wässrige Polyolefin-Dispersionen herzustellen und
- diese Polyolefin-Dispersionen für Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte zu verwenden.

## 8

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst wird.

Als geeignete Olefine zur Polymerisation seien genannt: Ethylen, 5 Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

10

Auch die Copolymerisation zweier Olefine gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei das Comonomer aus folgenden Gruppen gewählt werden kann:

- 15 - 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 20 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind;
- interne Olefine wie Norbornen, Norbornadien oder cis- oder trans-2-Buten;
  - polare Monomere wie Acrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxy-25 butylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat; bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether und Vinylacetat.
- 30

Dabei lässt sich das Verhältnis der beiden Monomere frei wählen. Bevorzugt ist aber, dass das Comonomer in Anteilen von 0,1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Hauptmonomer, eingesetzt wird.

35 In den Liganden der allgemeinen Formel I a und I b sind die Reste wie folgt definiert:

R ist ausgewählt aus jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste:

40

- Wasserstoff
- Halogenen, d.h. Atome von Fluor, Chlor, Brom, Jod, wobei Fluor, Chlor und Brom bevorzugt sind
- Nitril

45

- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen wie die für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen aufgeführten Beispiele, jeweils noch versehen mit einem Sauerstoffatom am Ende der Gruppe (zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy)
- C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen wie zum Beispiel C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen wie zum Beispiel Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylreste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen (jeweils wie obenstehend definiert) und zusätzlich auch einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können, bevorzugt sind dabei die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Dimethylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinygruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe.

Die vorstehend genannten Reste C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> können am chinoiden Grundgerüst der Formeln Ia und Ib jeweils unsubstituiert vorliegen. Sie können auch selbst zusätzlich

## 10

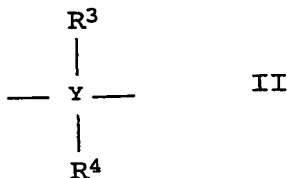
noch einen oder auch mehrere der nachfolgenden Substituenten am eigenen Molekulargerüst aufweisen:

- Halogene
- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie jeweils vorstehend definiert;
- 10 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 15 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen wie Methylmercaptyl, Ethylmercaptyl, n-Propylmercaptyl, iso-Propylmercaptyl, n-Butylmercaptyl, iso-Butylmercaptyl, tert.-Butylmercaptyl, n-Pentylmercaptyl, iso-Pentylmercaptyl, Neopentylmercaptyl, n-Hexylmercaptyl;
- 20 - Carboxylgruppen gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Alkalisalze, insbesondere in Form ihrer Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze sowie ihrer Ammoniumsalze
- Sulfongruppen wie gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Alkalisalze, insbesondere in Form ihrer Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze sowie ihrer Ammoniumsalze.
- 25

- Weiterhin können auch solche Verbindungen der allgemeinen Formeln
- 30 Ia und Ib eingesetzt werden, die durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, insbesondere durch einen oder mehrere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenbrücken, besonders bevorzugt durch einen oder mehrere C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylenbrücken, durch einen oder mehrere C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkylierte Azobrücken, insbesondere durch einen oder mehrere
  - 35 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alkylierte Azobrücken miteinander verbrückt sind.

Darüber hinaus können gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib auch durch Brücken der allgemeinen Formel II

40

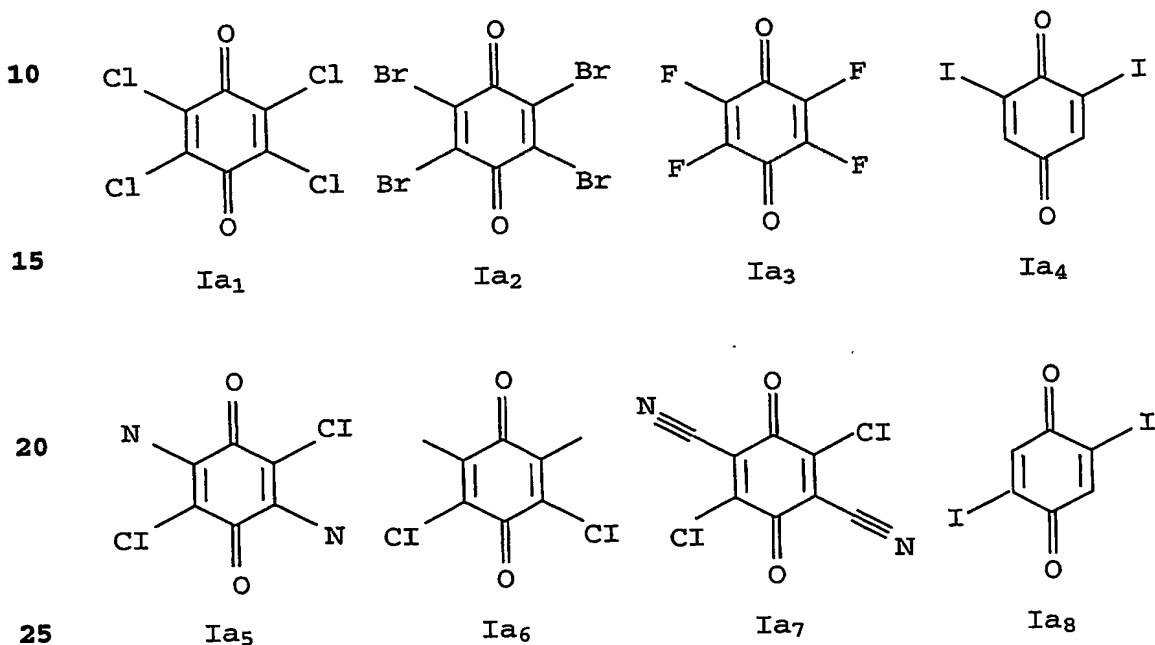


45

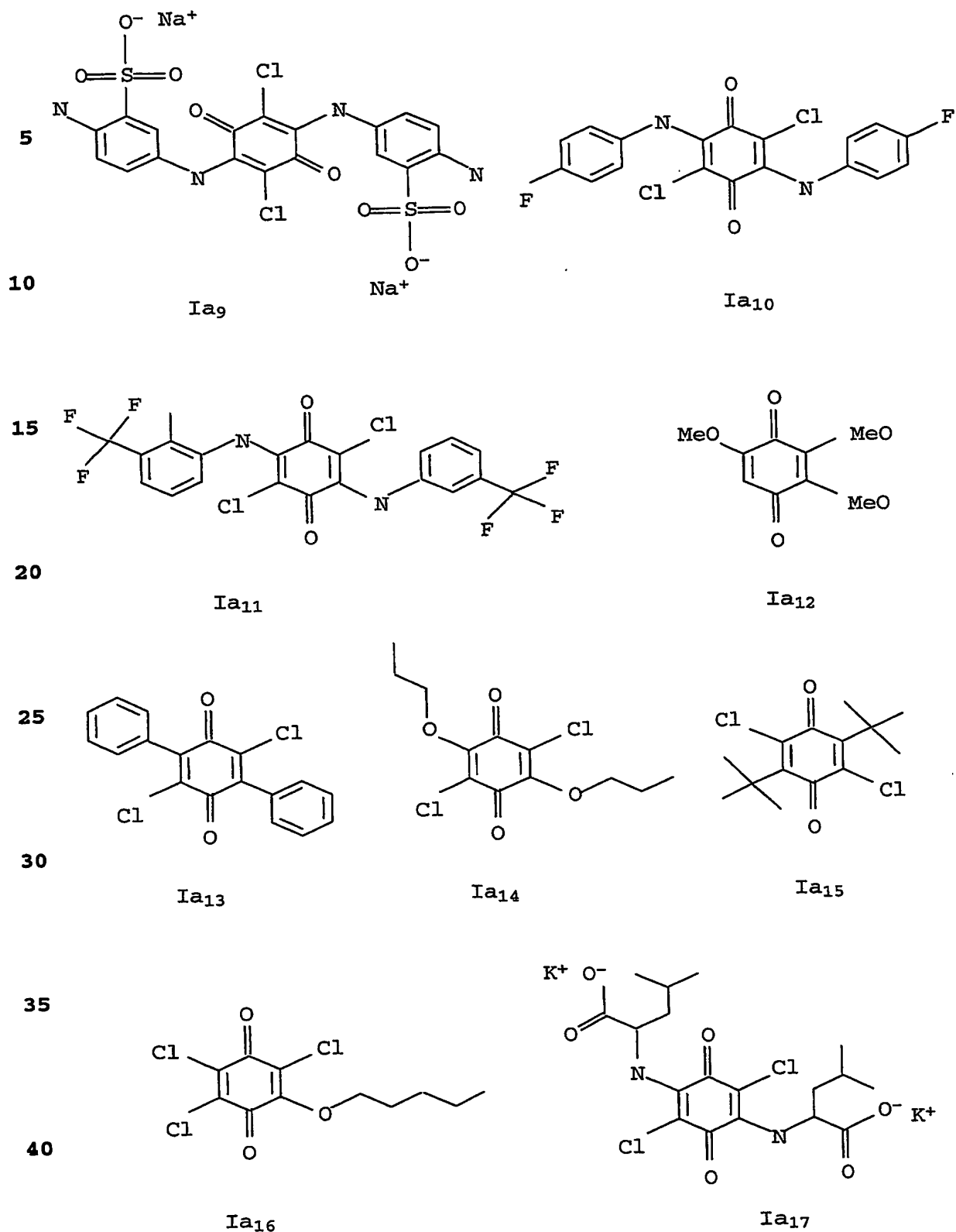
## 11

mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl verbrückt sein. Vorzugsweise setzt man hierfür Brücken auf Siliciumbasis ein.

5 Ausgewählte Liganden der allgemeinen Formel Ia, welche sich ganz besonders gut eignen, sind nachstehend als Formeln Ia<sub>1</sub> bis Ia<sub>17</sub> abgebildet:

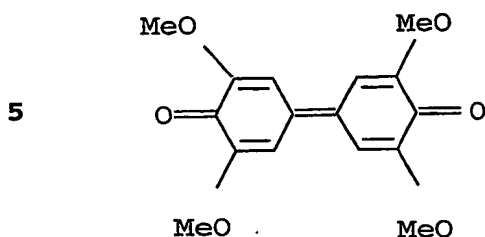
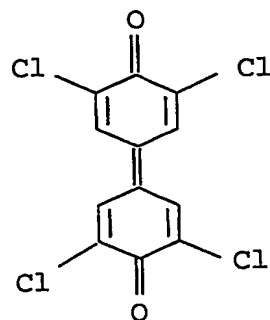


12



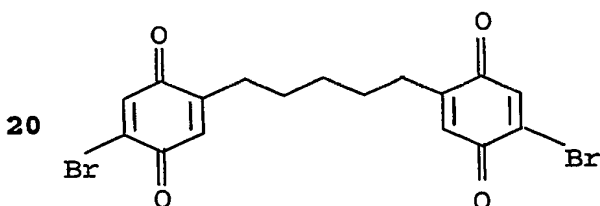
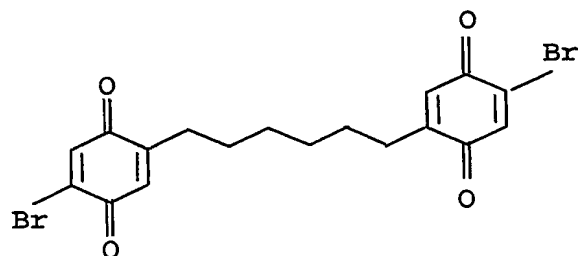
45 Besonders geeignete Liganden der allgemeinen Formel Ib sind nachstehend als Formel Ib<sub>1</sub> und Ib<sub>2</sub> abgebildet:

13

Ib<sub>1</sub>Ib<sub>2</sub>

Besonders geeignete Liganden, die aus mehreren miteinander verbrückten Verbindungen der allgemeinen Formel Ia bestehen, sind nachstehend als Formeln Ia<sub>I</sub> und Ia<sub>II</sub> abgebildet.

15

Ia<sub>I</sub>Ia<sub>II</sub>

25

Die Synthese der Liganden der allgemeinen Formeln Ia und Ib ist an sich bekannt. Synthesevorschriften für solche Liganden finden sich u.a. in der DE-A 2923206, der EP-A 046331, der EP-A 046328 und der EP-A 052929.

30

Die Liganden Ia und Ib können in Gemischen in Verhältnissen von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind 0 : 100 mol-%, 10 : 90 mol-%, 50 : 50 mol-%, 90 : 10 mol-% und 100 : 0 mol-%.

35

Die Liganden der allgemeinen Formel Ia und Ib werden mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>' vereinigt, wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet.

40

Was dabei Beispiele für besonders bevorzugte Substituenten betrifft, so verweisen wir auf unsere Ausführungen für den Rest R der allgemeinen Formeln Ia und Ib.

45 Als besonders bevorzugte Phosphinverbindung wird Triphenylphosphin eingesetzt.

## 14

Anstelle der Phosphinverbindung  $PR_3'$  kann auch die Diphosphinverbindung  $R_2'P-G-PR_2'$  verwendet werden, wobei  $R'$  die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen  $PR_3'$  und  $G$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $C_7$ - $C_{15}$ -Aralkylgruppen oder  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylgruppen steht.

Derartige Phosphinverbindungen können nach üblichen Synthesen der organischen Chemie hergestellt werden und sind auch im Handel erhältlich.

10

Die Liganden der allgemeinen Formel Ia bis Ib werden neben der Phosphinverbindung auch mit einer oder mehreren Metallverbindungen der Formel  $M(L^2)_2$  oder  $M(L^2)_2(L^1)_2$  vereinigt. Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

15

$L^1$  wird gewählt aus Phosphanen der Formel  $(R^5)_xPH_{3-x}$  oder Aminen der Formel  $(R^5)_xNH_{3-x}$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether  $(R^5)_2O$  wie Diethylether oder Tetrahydrofuran,  $H_2O$ , Alkohole  $(R^5)OH$  wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel  $C_5H_{5-x}(R^5)_xN$ , wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin,  $CO$ ,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylnitrile oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril.

Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.

30  $R^5$ 

wird ausgewählt aus Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen, die ihrerseits mit  $O$  ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) oder  $N$  ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) $_2$ -Gruppen substituiert sein können,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $C_7$ - $C_{13}$ -Aralkylresten und  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppen, wobei spezielle Beispiele dieser Gruppen bei der Definition des Restes  $R$  zu finden sind.

35

$L^2$  wird ausgewählt aus

- Halogenidionen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, oder Iodid, bevorzugt sind Chlorid und Bromid,
- Amine  $(R^5)_xNH_{3-x}$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet und  $R$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl steht,
- $C_1$ - $C_6$ -Alkylanionen wie  $Me^-$ ,  $(C_2H_5)^-$ ,  $(C_3H_7)^-$ ,  $(n-C_4H_9)^-$ ,  $(tert.-C_4H_9)^-$  oder  $(C_6H_{14})^-$ ;
- Allylanionen oder Methallylanionen,
- Benzylanionen oder
- Arylanionen wie  $(C_6H_5)^-$ ;

45



## 15

- M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente; bevorzugt sind Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel.
- z ist eine ganze Zahl von 0 bis 4.

5

In einer besonderen Ausführungsform sind  $L^1$  und  $L^2$  miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), 1,6-Cyclodocenyl-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatri-

10 enyl-Liganden.

In einer weiteren besonderen Ausführung ist  $L^1$  Tetramethylethylen-diamin.

- 15 Ganz besonders bevorzugte Metallverbindungen sind  $Ni(COD)_2$  und  $Ni(CH_3)_2(TMEDA)$ .

Die Bedingungen zur Umsetzung des oder der Liganden der Formel Ia und Ib mit der Metallverbindung und der Phosphinverbindung sind

20 an sich unkritisch. Gewöhnlich werden sie bei einer Temperatur von 0 bis 100°C in einem Lösemittel umgesetzt, das aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise n-Heptan, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol ausgewählt werden kann. Auch Chlorbenzol ist als Lösemittel

25 geeignet, weiterhin Ketone wie beispielsweise Aceton, nichtcyclische oder cyclische Ether wie beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, 1,4-Dioxan oder Tetrahydrofuran, Wasser oder Alkohole wie beispielsweise Methanol oder Ethanol. Als Molverhältnis von Metallverbindung zur Phosphinverbindung haben sich

30 Verhältnisse von 1:1000 bis 1000:1 bewährt, bevorzugt sind 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1. Das Molverhältnis des oder der Liganden Ia oder Ib zur Phosphinverbindung beträgt ebenfalls 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:2 bis 2:1.

35

Dabei ist es möglich, die Metallverbindung mit dem gewählten organischen Liganden und der Phosphinverbindung außerhalb des Polymerisationsreaktors zur Reaktion zu bringen und die Reaktionslösung dann in den Polymerisationsreaktor zu geben.

40

Die Umsetzung von Metallverbindung, Phosphinverbindung und Ligand kann auch innerhalb des Polymerisationsreaktors erfolgen, wobei es von Vorteil sein kann, auch bereits andere Stoffe wie beispielsweise weitere Lösungsmittel, zu polymerisierende

45 Monomere und andere Hilfsstoffe wie beispielsweise Aktivatoren oder Emulgatoren zuzusetzen.

## 16

Die Wahl der Reaktionsbedingungen hängt dabei jeweils von den eingesetzten Stoffen ab. Besonders bei wasserempfindlichen Vorstufen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Vorstufen erst außerhalb des Polymerisationsreaktors zur Reaktion zu bringen und  
5 dann das Reaktionsprodukt in den Polymerisationsreaktor zu dosieren.

Dieses Vorgehen ist ebenfalls dann vorteilhaft, wenn sich die Vorstufen nicht vollständig im verwendeten Lösungsmittel lösen,  
10 wohl aber das Reaktionsprodukt.

Auf eine Isolierung und Reinigung der in situ gebildeten Komplexe wird verzichtet.

15 Die in situ erzeugten Komplexe eignen sich vorzüglich zum Einsatz bei der Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält. Die Polymerisation wird optional in Gegenwart eines Aktivators und optional in Gegenwart eines Emulgators  
20 durchgeführt.

Zusätzlich empfiehlt es sich, noch einen Aktivator zu verwenden, um die Aktivität zu erhöhen. Bei dem Aktivator kann es sich um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

25

Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin)<sub>y</sub>-Komplexe sind Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ni(1,5-Cyclooctadien)<sub>2</sub> "Ni(COD)<sub>2</sub>", Ni(1,6-Cyclodecadien)<sub>2</sub>, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)<sub>2</sub>.

30

Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Am besten  
35 geeignet ist Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus Inorg. Synth. 1974, 15, 14 synthetisieren.

In einigen Fällen gelingt die Aktivierung durch Ethylen. Die  
40 Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L<sup>1</sup> ab. So konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass L<sup>1</sup> beispielsweise ein Tetramethylethylen-diamin-Ligand ist, kein Aktivator erforderlich ist.

45 Die Polymerisation der 1-Olefine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

## 17

Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien bei der Polymerisation unkritisch. So kann zunächst gasförmiges Monomer auf das Lösemittel aufgedrückt bzw. flüssiges Monomer zudosiert werden, und anschließend wird das Gemisch aus Ligand, Phosphin-  
5 Verbindung und Metallverbindung zugegeben. Man kann aber auch das Gemisch aus Ligand, Phosphinverbindung und Metallverbindung zunächst mit weiterem Lösemittel verdünnen und anschließend Monomer zugeben.

- 10 Gleichzeitig wird der Aktivator, sofern er notwendig ist, in einer zweiten Portion desselben Lösemittels oder aber in Aceton gelöst.

Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Min-  
15 destdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken  
20 sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind 100 bar und besonders bevorzugt sind 50 bar.

Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich  
25 variieren. Als Mindesttemperatur sind 10°C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 40°C und besonders bevorzugt sind 65°C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

30 Als organische Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol und para-Xylol sowie Mischungen derselben. Des weiteren eignen sich cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder acyclische Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, Di-isopropylether oder  
35 1,2-Dimethoxyethan. Auch Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Diisobutylketon sind geeignet, desgleichen Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Weiterhin sind Gemische dieser Lösemittel untereinander geeignet sowie Gemische dieser Lösemittel mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol.

40 Bevorzugt sind Aceton und Wasser sowie Mischungen aus Aceton und Wasser, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Die Menge des Lösemittels ist ebenfalls unkritisch, es muss jedoch  
45 doch gewährleistet sein, dass sich der in situ gebildete Komplex und der Aktivator vollständig lösen können, andernfalls ist mit

## 18

Aktivitätseinbußen zu rechnen. Der Lösungsvorgang kann gegebenenfalls durch Ultraschallbehandlung beschleunigt werden.

Der ebenfalls zuzugebende Emulgator kann in einer dritten Portion 5 des Lösemittels oder auch zusammen mit dem Liganden oder der Metallverbindung gelöst werden.

Dabei wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen Monomer und Emulgator größer als 1 ist, 10 bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20. Dabei ist es umso günstiger, je weniger Emulgator verwendet werden muss.

Die Liganden der Formel Ia und Ib können für sich als Emulgatoren 15 wirken. Die Aktivität in der Polymerisation wird jedoch deutlich gesteigert, wenn ein zusätzlicher Emulgator zugegeben wird. Dieser Emulgator kann nichtionischer oder ionischer Natur sein.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte 20 Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol<sup>®</sup>-Marken der BASF AG oder die Triton<sup>®</sup>-Marken der Union Carbide.

25 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: 30 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende 35 lammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien 40 Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldi- 45 methyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag,

München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Als Polymerisationsreaktor haben sich gerührte Kessel und Auto-  
5 klaven sowie Rohrreaktoren als brauchbar erwiesen, wobei die Rohrreaktoren als Schlaufenreaktor ausgeführt werden können.

Das oder die zu polymerisierenden Monomere werden in dem Polymerisationsmedium gemischt. Dabei können als Polymerisationsme-  
10 dium Wasser oder Gemische von Wasser mit den oben aufgeführten Lösemitteln verwendet werden. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Wasser mindestens 50 Vol.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmischung, bevorzugt mindestens 90 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%.

15 Die Lösungen des in situ erzeugten Komplexes, gegebenenfalls des Aktivators und gegebenenfalls des Emulgators werden mit dem Gemisch aus Monomer und wässrigem Polymerisationsmedium vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten ist  
20 an sich unkritisch. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vereinigung der Komponenten so schnell erfolgt, dass keine Kristallisation von intermediär eventuell auftretenden schwer löslichen Komplexverbindungen erfolgt.

25 Als Polymerisationsverfahren sind grundsätzlich kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren geeignet. Bevorzugt sind halbkontinuierliche Verfahren (Semi-batch-Verfahren), in denen nach Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomerengemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

30 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst wässrige Polymerdispersionen erhalten.

Die mittleren Teilchendurchmesser der Polymerpartikel in den  
35 erfindungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm. Die Verteilung der Teilchendurchmesser kann, muss aber nicht sehr einheitlich sein. Für manche Anwendungen, insbesondere für solche mit hohen Feststoffanteilen (> 55%), sind  
40 breite oder bimodale Verteilungen sogar bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können auch in Form einer Miniemulsion vorliegen, was bedeutet, dass die emulgierten Teilchen einen Teilchendurchmesser von 50 nm bis 150 nm, ins-  
45 besondere von 70 nm bis 100 nm aufweisen. Zur Herstellung einer solchen Miniemulsion werden die emulgierten Teilchen einer starken Scherung ausgesetzt. Eine solche starke Scherung kann u.a.

## 20

durch Hochdruckhomogenisierung, durch Ultraschall oder aber durch Strahldispersatoren erreicht werden. Bevorzugt wird hierbei mit Ultraschall gearbeitet.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere weisen technisch interessante Eigenschaften auf. Im Falle von Polyethylen können sie einen hohen Grad der Kristallinität aufweisen, was beispielsweise durch die Anzahl der Verzweigungen nachgewiesen werden kann. Man findet häufig weniger als 40 Verzweigungen, 10 bevorzugt weniger als 20 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen des Polymers und besonders bevorzugt weniger als 10 Verzweigungen, bestimmt durch  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

- Die Molekulargewichtsverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen 15 Verfahren erhältlichen Polyolefine, d.h. die Q-Werte liegen zwischen 1,0 und 50 und bevorzugt zwischen 1,5 und 10. Die Molmassen der erhaltenen Polyolefine liegen im Bereich von 1000 bis 1000000 insbesondere im Bereich von 100000 bis 3000 (Zahlensmittel).

- 20 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis aufgrund der billigen Monomeren und Verfahren, dass sie witterungsstabiler als Dispersionen von Polybutadien oder Butadiencopolymeren sind. Gegenüber Dispersionen von Polymeren mit Acrylaten oder Methacrylaten als Hauptmonomer ist die 25 geringere Neigung zum Verseifen als vorteilhaft zu nennen. Weiterhin ist von Vorteil, dass die meisten Olefine leichtflüchtig sind und sich nicht polymerisierte Restmonomere leicht entfernen lassen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Polymerisation keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-30 Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen. Weiterhin ist es günstig, dass die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wässrigen Dispersionen relativ hohe Feststoffgehalte von bis zu 20 % aufweisen.

- 35 Aus den zunächst erhaltenen wässrigen Dispersionen lassen sich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel die Polymerpartikel als solche erhalten. Zur Entfernung des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen 40 Lösemittel sind zahlreiche gängigen Verfahren geeignet, beispielsweise Filtrieren, Sprühtrocknen oder Verdampfen. Die so erhaltenen Polymere haben eine gute Morphologie und eine hohe Schüttdichte.

## 21

Die Teilchengröße lassen sich mit Lichtstreuemethoden bestimmen. Einen Überblick findet man in D. Distler (Herausgeber) "Wäßrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstrichen und Lacken, Bauchemikalien, Klebstoffe, 10 Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Anwendungen.

Unter Papierstreicherei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind 15 die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man das pigmentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders 20 hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der erfindungsgemäßen Herstellung der Dispersionen für Papierstreicherei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits 25 aber unangenehm riechen.

In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylendisper- 30 sionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin sind wässrige Polyethylendispersionen besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

35 In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber ba- 40 sischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Formschäumen, die sich aus den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Ver- 45 fahren oder das Talalay-Verfahren herstellen lassen, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Ver-

dicker und Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Ver-  
5 edlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprä-  
gnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft  
zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten  
Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen  
ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich  
10 Olefine als Restmonomere leicht entfernen lassen.

Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfa-  
sern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich  
die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise  
15 Flammenschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vor-  
teilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen ist  
neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den  
gängigen Additiven. Insbesondere Polyethylendispersionen haben  
sich als chemisch besonders inert erwiesen. Schließlich ist von  
20 Vorteil, dass während der erfindungsgemäßen Herstellung der  
Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassen-  
regler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden  
müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können,  
andererseits aber unangenehm riechen.

25 Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Trä-  
ger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von  
Medikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungs-  
gemäß hergestellten Dispersionen als Träger von Medikamenten ist  
30 der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen  
Körpereinflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

#### Arbeitsbeispiele

35 Allgemeines: Die Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben,  
nach der Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss  
durchgeführt.

Die Bestimmung der Molmassen der erhaltenen Polymeren wurde mit-  
40 tels GPC durchgeführt.

In Anlehnung an DIN 55672 wurden die folgenden Bedingungen ge-  
wählt: Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1 ml/min;  
Temperatur 140 °C. Es wurde an einem Waters 150C-Gerät gemessen,  
45 das mit Polyethylen-Standards kalibriert worden war.



## 23

Die Ermittlung des Feststoffgehaltes erfolgte durch Ausfällen des Polyethylens mit Methanol.

## Beispiel 1

5 (ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon)

64 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon und 68 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphin wurden in 1 ml Methanol (getrocknet und entgast), 4 ml Toluol (getrocknet und entgast) und 0,3 ml  
10 Hexadekan (entgast) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde 20 Minuten gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Lösung wurde dann in einem anderen Schlenck-Kolben gegeben, welcher 79 mg (287  $\mu\text{mol}$ ; 1,11 eq) Nickel (cyclooctadien)<sub>2</sub> [Ni(cod)<sub>2</sub>] enthielt.

15

In der Zwischenzeit wurde eine Lösung aus 1 g Natriumdodecylsulfat [SDS] in 95 ml entgastem und entionisiertem Wasser hergestellt. 75 ml dieser wässrigen Lösung wurden direkt in den Reaktor gegeben, die anderen 20 ml wurden zur Katalysatormischung  
20 hinzugefügt und einer Ultraschallbehandlung (120 W, 2 Minuten) unterzogen. Die so erhaltene Miniemulsion wurde dann mit Hilfe einer Teflonkanüle in den Reaktor gegeben.

Der Reaktor wurde danach mit Ethylen gefüllt, wobei ein konstanter  
25 Ethylendruck von 40 bar eingestellt wurde und gleichzeitig wurde das Reaktorinnere unter Rühren (1000 rpm) auf 70 °C erhitzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Kühlen und Entspannen des Ethylens abgebrochen.

30 Der erhaltene wässrige Latex hatte einen Feststoffgehalt von 18 % (ermittelt durch Ausfällen von 7,1 g Polyethylen mit 40 ml Methanol aus dem Latex). Das erhaltene Polyethylen wies eine Molmasse (Zahlensmittel) von 6200 auf, das Gewichtsmittel lag bei etwa 18000.

35

## Beispiel 2

(ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon)

64 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon und 68 mg  
40 (258  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphin wurden in 1 ml Methanol (getrocknet und entgast), 4 ml Toluol (getrocknet und entgast) und 0,3 ml Hexadekan (entgast) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde 20 Minuten gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Lösung wurde dann in einen anderen Schlenck-Kolben gegeben, welcher  
45 79 mg (287  $\mu\text{mol}$ ; 1,11 eq) Nickel (cyclooctadien)<sub>2</sub> [Ni(cod)<sub>2</sub>] enthielt.

## 24

In der Zwischenzeit wurde eine Lösung aus 1 g SDS in 95 ml entgastem und entionisiertem Wasser hergestellt. 75 ml dieser wässrigen Lösung wurden direkt in den Reaktor gegeben, die anderen 20 ml wurden zur Katalysatormischung hinzugefügt und einer Ultraschallbehandlung (120 W, 2 Minuten) unterzogen. Die so erhaltene Miniemulsion wurde dann mit Hilfe einer Teflonkanüle in den Reaktor gegeben.

Der Reaktor wurde danach mit But-1-en gefüllt, wobei ein konstanter But-1-endruck von 10 bar eingestellt wurde und gleichzeitig wurde das Reaktorinnere unter Rühren (1000 rpm) auf 70 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wurde das But-1-en durch Ethylen ersetzt, welches unter einem konstanten Druck von 40 bar stand.

Nach 1,5 Stunden weiterer Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Kühlen und Entspannen des Ethylens abgebrochen.

Der erhaltene wässrige Latex wies einen Feststoffgehalt von 8 % auf (ermittelt durch Ausfällen von 13,01 g des Copolymers aus Ethylen und But-1-en mit Methanol aus dem Latex).

## Beispiel 3

(ausgehend von 2,3,5,6-Tetrabromo-p-benzochinon)

64 mg (258 µmol) 2,3,5,6-Tetrabromo-p-benzochinon und 68 mg (258 µmol) Triphenylphosphin wurden in 1 ml Methanol (getrocknet und entgast), 4 ml Toluol (getrocknet und entgast) und 0,3 ml Hexadekan (entgast) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde 20 Minuten gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Lösung wurde danach in einen anderen Schlenck-Kolben gegeben, welcher 79 mg (267 µmol; 1,11 eq) Ni(cod)<sub>2</sub> enthielt.

In der Zwischenzeit wurde eine Lösung aus 1 g SDS in 95 ml entgastem und entionisiertem Wasser hergestellt. 75 ml dieser wässrigen Lösung wurden direkt in den Reaktor gegeben, die anderen 20 ml wurden der Katalysatormischung hinzugefügt und einer Ultraschallbehandlung (120 W; 2 Minuten) unterzogen. Die so erhaltene Miniemulsion wurde dann mit Hilfe einer Teflonkanüle in den Reaktor gegeben.

40

Der Reaktor wurde danach mit Ethylen gefüllt, wobei ein konstanter Ethylendruck von 40 bar eingestellt wurde. und gleichzeitig wurde das Reaktorinnere unter Rühren (1000 rpm) auf 40 °C erhitzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Kühlen und Entspannen des Ethylens abgebrochen.

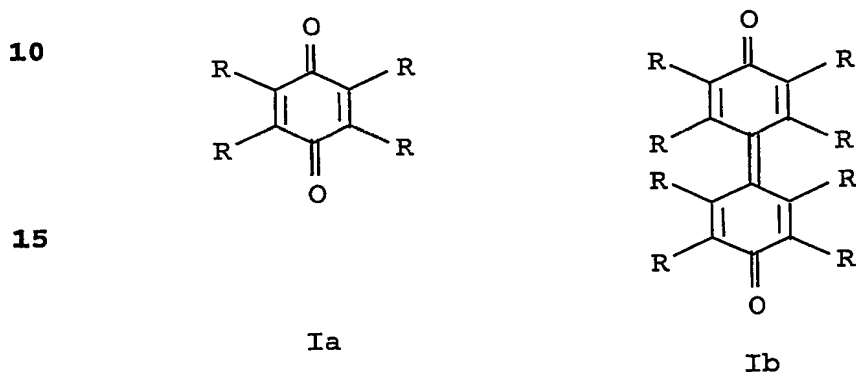
**25**

Die erhaltene wässrige Latex hatte einen Feststoffgehalt von 9 % (ermittelt durch Ausfällen von 3,4 g Polyethylen mit 40 ml Methanol aus dem Latex).

**5****10****15****20****25****30****35****40****45**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung eines Liganden der allgemeinen Formeln Ia oder Ib oder eines Gemisches von mindestens zwei der Liganden Ia oder Ib



20

wobei R jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste bedeuten:

25 Wasserstoff  
Halogen  
Nitril

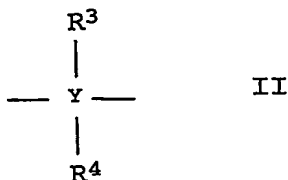
30 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

35 Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und zusätzlich auch einen gesättigten oder ungesättigten 5 bis 10-gliedrigen Ring bilden können, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

45

## 27

und wobei gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib gegebenenfalls auch durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylierte Azobrücken oder Brücken der allgemeinen Formel II



mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

verbrückt sein können,

mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>', wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet

oder mit einer Diphosphinverbindung R<sub>2</sub>'P-G-PR<sub>2</sub>', wobei R' die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen PR<sub>3</sub>' und G für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen steht,

sowie mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>z</sub>,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>5</sup>, Ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>5</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen,

## 28

- $L^2$  Halogenidionen  $R^6_xNH_{3-x}$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl von 0 bis 3 und  $R^6$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl bedeutet, und weiterhin  $C_1$ - $C_6$ -Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei  $L^1$  und  $L^2$  miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,
- $z$  eine Zahl von 0 bis 4,
- gekennzeichnet durch sofortigem Einsatz des Umsetzungsproduktes zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, in Anwesenheit eines Emulgators und optional in Gegenwart eines Aktivators.
2. Verfahren zu Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Form einer Miniemulsion in Wasser erfolgt, wobei die Miniemulsion mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung hergestellt wird.
3. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aktivator eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei dem Aktivator um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handelt.
5. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Anwesenheit eines Emulgators auf Basis eines ionischen Emulgators.
6. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei eines der Olefine Ethylen ist.
7. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das eine Olefin Ethylen ist und das Comonomer ausgewählt wird aus Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol.
8. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das zu polymerisierende Olefin Ethylen ist.
9. Wässrige Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.

## 29

10. Wässrige Dispersionen von Polyethylen oder Copolymerisaten des Ethylens, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.
11. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 9, wobei diese in Form einer Miniemulsion vorliegen.
12. Verwendung der wässrigen Dispersionen von Polyethylen gemäß dem Anspruch 10 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT 03/07683

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/24 C08F2/22 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	BAUERS, FLORIAN M. ET AL: "Catalytic polymerization of ethylene in aqueous emulsion with a simple in situ catalyst" MACROMOLECULES (2003), 36(18), 6711-6715 , XP002259050 the whole document	1-12
Y	TEYSSIE, PHILIPPE ET AL: "Polymerization by transition metal derivatives. III. Competitive effect of various ligands on stereospecific polymerization of butadiene by rhodium salts in aqueous emulsion" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE (1965), (10), 2842-8 , XP009019751 the whole document	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

10/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC 03/07683

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BERGER, RICHARD S. ET AL: "Emulsion polymerization of vinyl monomers by transition metal compounds" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE (1964), PT. A 2(1), 357-65 , XP009019752 page Y ---	1-12
P,X	WO 03 006528 A (KRISTEN MARC OLIVER ;BASF AG (DE); HELD ANKE (DE); SCHMID MARKUS ( ) 23 January 2003 (2003-01-23) example 1 ---	9-12
X	WO 01 44325 A (KRISTEN MARC OLIVER ;MANDERS LAMBERTUS (DE); BASF AG (DE); MECKING) 21 June 2001 (2001-06-21) page 23 ---	9-12
A	DE 33 45 785 A (BAYER AG) 27 June 1985 (1985-06-27) cited in the application the whole document ---	1-12
A	DE 34 45 090 A (BAYER AG) 19 June 1986 (1986-06-19) the whole document ---	1-12
A	EP 0 137 389 A (BAYER AG) 17 April 1985 (1985-04-17) the whole document ---	1-12
A	DE 29 23 206 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 11 December 1980 (1980-12-11) cited in the application the whole document -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT 03/07683

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03006528	A	23-01-2003	DE	10133042 A1	23-01-2003
			WO	03006528 A1	23-01-2003
WO 0144325	A	21-06-2001	DE	19961340 A1	19-07-2001
			WO	0144325 A1	21-06-2001
			EP	1240215 A1	18-09-2002
			JP	2003517062 T	20-05-2003
DE 3345785	A	27-06-1985	DE	3345785 A1	27-06-1985
DE 3445090	A	19-06-1986	DE	3445090 A1	19-06-1986
EP 0137389	A	17-04-1985	DE	3336500 A1	25-04-1985
			DE	3471659 D1	07-07-1988
			EP	0137389 A2	17-04-1985
			JP	1793921 C	14-10-1993
			JP	5001796 B	11-01-1993
			JP	60123507 A	02-07-1985
			US	4620021 A	28-10-1986
DE 2923206	A	11-12-1980	DE	2923206 A1	11-12-1980

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT 03/07683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F2/24 C08F2/22 C08F10/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	BAUERS, FLORIAN M. ET AL: "Catalytic polymerization of ethylene in aqueous emulsion with a simple in situ catalyst" MACROMOLECULES (2003), 36(18), 6711-6715 , XP002259050 das ganze Dokument	1-12
Y	TEYSSIE, PHILIPPE ET AL: "Polymerization by transition metal derivatives. III. Competitive effect of various ligands on stereospecific polymerization of butadiene by rhodium salts in aqueous emulsion" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE (1965), (10), 2842-8 , XP009019751 das ganze Dokument	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Balmer, J-P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	BERGER, RICHARD S. ET AL: "Emulsion polymerization of vinyl monomers by transition metal compounds" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE (1964), PT. A 2(1), 357-65 , XP009019752 Seite Y	1-12
P,X	WO 03 006528 A (KRISTEN MARC OLIVER ;BASF AG (DE); HELD ANKE (DE); SCHMID MARKUS () 23. Januar 2003 (2003-01-23) Beispiel 1	9-12
X	WO 01 44325 A (KRISTEN MARC OLIVER ;MANDERS LAMBERTUS (DE); BASF AG (DE); MECKING) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Seite 23	9-12
A	DE 33 45 785 A (BAYER AG) 27. Juni 1985 (1985-06-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	DE 34 45 090 A (BAYER AG) 19. Juni 1986 (1986-06-19) das ganze Dokument	1-12
A	EP 0 137 389 A (BAYER AG) 17. April 1985 (1985-04-17) das ganze Dokument	1-12
A	DE 29 23 206 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 11. Dezember 1980 (1980-12-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

PCT/03/07683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03006528	A	23-01-2003	DE 10133042 A1 WO 03006528 A1	23-01-2003 23-01-2003
WO 0144325	A	21-06-2001	DE 19961340 A1 WO 0144325 A1 EP 1240215 A1 JP 2003517062 T	19-07-2001 21-06-2001 18-09-2002 20-05-2003
DE 3345785	A	27-06-1985	DE 3345785 A1	27-06-1985
DE 3445090	A	19-06-1986	DE 3445090 A1	19-06-1986
EP 0137389	A	17-04-1985	DE 3336500 A1 DE 3471659 D1 EP 0137389 A2 JP 1793921 C JP 5001796 B JP 60123507 A US 4620021 A	25-04-1985 07-07-1988 17-04-1985 14-10-1993 11-01-1993 02-07-1985 28-10-1986
DE 2923206	A	11-12-1980	DE 2923206 A1	11-12-1980